

23 MAR 2005

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月8日 (08.04.2004)

PCT

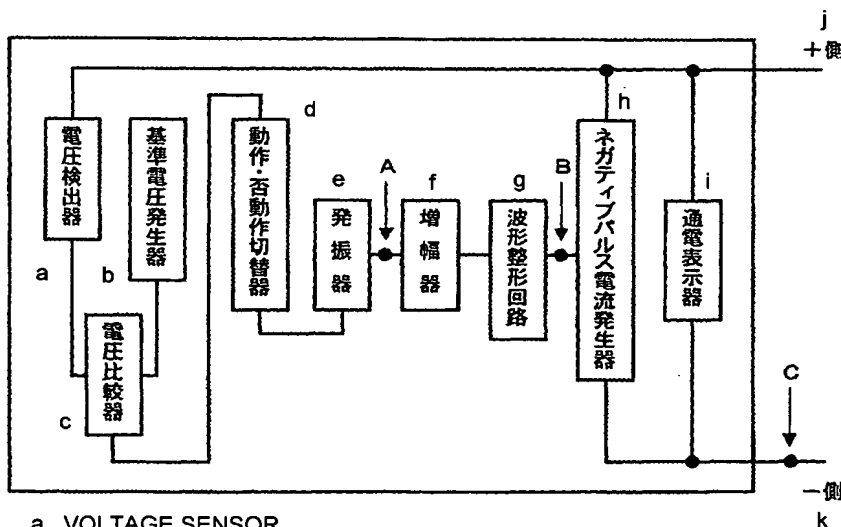
(10) 国際公開番号
WO 2004/030138 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 10/42 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011839 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 奥野 茂夫
(22) 国際出願日: 2003年9月17日 (17.09.2003) (OKUNO, Shigeo) [JP/JP]; 〒466-0016 愛知県 名古屋
(25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 吉田 芳春 (YOSHIDA, Yoshiharu); 〒105-0001
(26) 国際公開の言語: 日本語 東京都 港区 虎ノ門一丁目21番19号 秀和第二虎
(30) 優先権データ: 特願2002-315069 2002年9月24日 (24.09.2002) JP ノ門ビル 6階 Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
エルマ (ERUMA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒900-0004 沖
縄県 那覇市 銘苅322番地 Okinawa (JP).
(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR REMOVING LEAD SULFATE FILM FORMED IN LEAD-ACID BATTERY

(54) 発明の名称: 鉛蓄電池に生ずる硫酸鉛皮膜の除去方法



- a...VOLTAGE SENSOR
b...REFERENCE VOLTAGE GENERATOR
c...VOLTAGE COMPARATOR
d...OPERATION/NONOPERATION SWITCH
e...OSCILLATOR
f...AMPLIFIER
g...WAVEFORM SHAPING CIRCUIT
h...NEGATIVE PULSE CURRENT GENERATOR
i...POWER-ON INDICATOR
j...+ SIDE
k...- SIDE

(57) Abstract: A novel method for removing a lead sulfate film formed on an electrode of a lead-acid battery by decomposing the film into a particulate state without causing the film to come off or float, thereby recovering the performance of the lead-acid battery and prolonging the life. The electrodes of the battery are not damaged and noise is not produced externally. The method for removing a lead sulfate film formed by sulfation on an electrode of a lead-acid battery is characterized in that a pulse current with a short pulse width causing a skin effect is applied and thereby the surface portion of the film is concentratedly decomposed. The pulse width of the pulse current is preferably 1 microsecond or less.

(57) 要約: 電極上に形成された硫酸鉛皮膜を脱落・浮遊させることなく、微粒子状に溶解させることができ、それにより鉛蓄電池の性能を回復して長寿命化を図ることができる、新規な硫酸鉛皮膜の除去方法を提供することを目的とする。また、電極を傷めることなく、外部にノイズが発生することがない、新規な硫酸鉛皮膜の除去方法を提供することを目的とする。 上記課題を解決す

[続葉有]



SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

るため、本発明は、鉛蓄電池の電極上にサルフェーション現象によって生ずる硫酸鉛皮膜の除去方法であって、表皮効果を伴う短いパルス幅のパルス電流を印加し、前記皮膜の表層部を集中的に分解することを特徴とする。パルス電流のパルス幅は、1 μ 秒以下であることが好ましい。

明細書

鉛蓄電池に生ずる硫酸鉛皮膜の除去方法

技術分野

- 5 本発明は、鉛蓄電池の電極上にサルフェーション現象によって生じる硫酸鉛（ $PbSO_4$ ）皮膜を除去する方法に関する。

背景技術

- 10 従来、鉛蓄電池におけるサルフェーション現象が大きな問題となっている。サルフェーションとは、鉛蓄電池の放電によって生成する硫酸鉛（ $PbSO_4$ ）が、放電条件や放置されるとき周囲温度の上下、振動等によって極板上に析出し、次第に成長して不導体皮膜を形成する現象である。これにより内部抵抗が増大し、電池の性能が低下したり、使用不可能になることがあった。

- 15 上記の硫酸鉛皮膜の成長を阻止するためには、放電条件、温度、振動等を細心の注意をもって管理する必要がある。しかしながら、実際の鉛蓄電池の使用において、使用者が絶えずこのような注意をはかることは不可能に近い。したがって、硫酸鉛皮膜を除去して、鉛蓄電池の性能を回復させるための新たな方法が望まれていた。

- 20 従来の硫酸鉛皮膜の除去方法として、鉛蓄電池にパルス電流を流し、電極とその表面に成長した硫酸鉛皮膜との間に電撃ショックを与えることによって皮膜を除去する方法が知られている。

- 25 例えば、特開 2000-156247 号公報には、蓄電池の極板表面に付着した硫酸鉛を剥離する電流パルスを発生する回路を内蔵する鉛蓄電池活性器が記載されている。

また、特開 2000-323188 号公報には、放電パルス電流を流した直後に、この放電した電気量よりも大きな電気量の充電パルス電流を印加することを特徴とする鉛蓄電池の活性化法が記載されている。さらに、その放電パルス電流の電気量が 0.1 C 以上で、かつそのパルス

幅が0.0001秒ないし1秒である旨が記載されている。

その他の類似の技術として、特許第3079212号公報及び特開2000-40537号公報が挙げられる。

5 上述の先行技術はいずれも、硫酸鉛皮膜を電極から物理的に剥離するものであり、鉛蓄電池の特性を一時的に回復するに過ぎなかった。すなわち、物理的に剥離しただけでは、皮膜の多くが電極下部に落下してしまい、あるいは、溶解せずに電解液中に浮遊した状態となるため、電池の放電時には再び電極板に皮膜が付着してしまうという問題があった。

10 また、落下もしくは浮遊した硫酸鉛は、すぐには電解液に溶解しないため、電解液の比重は低いままで正常な値に回復しないという問題があり、仮に、直ちに比重を戻そうとすると希硫酸を補充しなければならなかった。

さらに、希硫酸を補充した後に、電極下部に落下していた硫酸鉛皮膜が次第に溶液中に還元され、そのために比重が過度に上昇し、電極表面を傷め、あるいは電極全体を破壊して、鉛蓄電池自体の寿命を短くする
15 という欠点もあった。

また、硫酸鉛皮膜とともに、薄くなった電極板も同時に脱落させてしまう場合があり、化学反応を起こす電極板の面積が小さくなるため必要な電力を取り出せなくなるという欠点もあった。その他にも、パルス電
20 流の印加によって外部にノイズが発生するといった問題もあった。

そこで本発明は、上記従来状況に鑑み、電極上に形成された硫酸鉛皮膜を脱落・浮遊させることなく、微粒子状に溶解させることができ、それにより鉛蓄電池の性能を回復して長寿命化を図ることができる、新規な硫酸鉛皮膜の除去方法を提供することを目的とする。

25 また、電極を傷めることなく、外部にノイズが発生することがない、新規な硫酸鉛皮膜の除去方法を提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するため、本発明に係る方法は、鉛蓄電池の電極上に

サルフェーション現象によって生ずる硫酸鉛皮膜の除去方法であって、表皮効果を伴う短いパルス幅のパルス電流を印加し、前記皮膜の表層部を集中的に分解することを特徴とする。

5 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の硫酸鉛皮膜の除去方法に用いる装置の回路構成を示す図である。

図 2 は、図 1 の A、B、及び C 点における波形を示す図である。

10 図 3 は、本発明の硫酸鉛皮膜の除去方法に用いる装置の取り付け方法を示す図である。

図 4 は、本発明の硫酸鉛皮膜の除去方法に用いる装置の取り付け方法を示す図である。

図 5 は、実施例 1 の測定結果を示すグラフである。

15 発明を実施するための最良の形態

上記課題を解決するため、本発明に係る方法は、鉛蓄電池の電極上にサルフェーション現象によって生ずる硫酸鉛皮膜の除去方法であって、表皮効果を伴う短いパルス幅のパルス電流を印加し、前記皮膜の表層部を集中的に分解することを特徴とする。

20 上記手段によれば、硫酸鉛皮膜が形成された電極に対し、表皮効果 (skin effect) を伴うような短いパルス幅を有するパルス電流を印加することによって、皮膜の表層部、すなわち表皮効果から導かれる表皮深さ (skin depth) の範囲に電荷が集中し、硫酸鉛皮膜が鉛イオンと硫酸イオンとに順次分解される。

25 また、本発明は、上記硫酸鉛皮膜の除去方法において、パルス電流を印加するとともに、又はパルス電流を印加した後に、充電を行い、分解した皮膜成分を還元することを特徴とする。

上記手段によれば、短いパルス幅の電流を印加することにより生じた鉛イオン及び硫酸イオンが、充電によってそれぞれ電極材や硫酸として

再生し、電池の性能が回復する。

さらに、本発明は、上記硫酸鉛皮膜の除去方法において、パルス電流のパルス幅が、 1μ 秒以下であることを特徴とする。

上記手段によれば、電極自体を傷つけず、硫酸鉛皮膜の表層部のみを溶解させるためのパルス幅の値が最適化される。また、微小電流であるので、電池の外部にノイズが発生することがない。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の硫酸鉛皮膜の除去方法は、表皮効果を伴う短いパルス幅のパルス電流を印加することにより、皮膜の表層部を集中的に分解することを特徴とする。

ここで表皮効果 (skin effect) とは、高周波電流が導体の表面層に局限されて内部に入らない現象をいう。この効果により、パルス幅から決定される表皮深さ (skin depth) の範囲に電荷が集中し、硫酸鉛皮膜の表層部、具体的には硫酸鉛の突起状結晶の先端などから、鉛イオンと硫酸イオンとに微粒子状に順次分解することになる。

したがって、従来のように硫酸鉛皮膜が電極から剥離、脱落したり、結晶状態のまま電解液中に浮遊したりすることがない。

また、表皮効果を伴うほどの短いパルス幅を有するパルス電流は、非常に微弱な電流であり、電極自体を傷めることがない。そして、ノイズもほとんど発生しないため、バッテリー以外の外部に悪影響を及ぼすことがないという利点がある。

さらに、サルフェーションによるジュール熱の発生が抑制されるため、電極が歪んだりせず、熱による電池の水枯れも予防することができる。

パルス電流のパルス幅は、表皮効果を伴う範囲であれば適用可能である。具体的には、 1μ 秒以下、就中、 $0.1\mu\sim 1\mu$ 秒に設定することが好ましい。この範囲であると、計算される表皮厚さは 0.01mm 程度となるため、電荷が皮膜の内部に入らずに、表層部に集中させることができる。

1μ 秒を超える場合には、硫酸鉛皮膜と電極との界面が熱振動し、そ

の結果、皮膜の多くが溶解することなくそのまま剥離・脱落してしまうため不適である。

また、パルス電流のパルス数は、多くすると硫酸鉛皮膜の分解速度は大きくなるが、熱が発生する場合があるので、これらのバランスを考慮して適宜設定される。具体的には、1秒間当たり8000～12000回程度とすることが好ましい。

パルス電流の電圧、電流値は、小さ過ぎると硫酸鉛皮膜を分解することができず、逆に大き過ぎると熱が発生して悪影響を与えるため、これらを考慮して適宜設定される。具体的には、12～108V、10～120mAの範囲が好ましいが、パルス幅やパルス数によっても異なるため、特に限定されるものではない。

また本発明では、パルス電流を印加するとともに、又はパルス電流を印加した後に、さらに充電を行うことを特徴とする。これにより、パルス電流によって再溶解した鉛イオンが還元され、鉛もしくは二酸化鉛の電極として再生する。その結果、電解液比重は初期の適正な値に戻り、電池の性能を急速に回復させることができる。このことは、本発明のように皮膜の表層部を微粒子状に分解させることによって初めて得られる効果であり、従来のように電撃ショックによって皮膜を剥離させる場合には、充電しても硫酸鉛結晶が再付着してしまうため不可である。

充電をパルス電流の印加とともに行う場合には、硫酸鉛皮膜は常に分解、還元されるため、サルフェーションの進行が抑制され、鉛蓄電池の性能を長時間維持することができる。

また、多量の硫酸鉛皮膜が付着して性能が低下した鉛蓄電池に対しては、パルス電流を印加した後に充電を行い、その一連の工程を繰り返して行うことが効果的である。これにより、電極表面の硫酸鉛の結晶は表層部から分解されてスポンジ状となり、電解液の比重は印加時間に比例して大きくなり、鉛蓄電池の性能を初期状態まで回復させることができる。

次に、上述の方法を実施するための装置について説明する。図1は、

装置の回路構成の一例を示したものである。この装置は、電圧検出器、基準電圧発生器、電圧比較器、動作・非動作切替器、発振器、増幅器、波形整形回路、ネガティブパルス電流発生器、通電表示器から構成されている。ここで、動作・非動作切替器は、入・切のために設けるものであり、なくても構わない。

図 2 には、図 1 の A、B、及び C 点における波形を示している。C 点において、短いパルス幅のネガティブなパルス電流が発生し、これを鉛蓄電池に供給することにより、硫酸鉛皮膜を微粒子状に分解することができる。

10 なお、図 1 に示す装置の電源は、外部電源を別に設けても良いが、取り付け対象である鉛蓄電池自体を電源として利用することが好ましい。

上記のような装置を鉛蓄電池に取り付けるには、装置を鉛蓄電池の電極に接続すれば良く、その手段は適宜選択することができる。例えば、乗用車、バス、トラック等の場合には、図 3 に示すようなシガレットコネクタを利用することができる。もしくは、図 4 に示す端子を直接、鉛蓄電池に螺子を用いて取り付けても良い。

15 以上、本発明の硫酸鉛皮膜の除去方法は、種々の鉛蓄電池に対して使用することができる。具体例として、乗用車、トラック、バス、ヨット、モーターボート、漁船、船舶、農器具、建設工具、建設機械、電動フォークリフト、電動カート、ゴルフカート、清掃スーパ、電動車椅子、あるいは病院、銀行、通信設備等の施設のバックアップ電源、警察、消防等の緊急無線用の鉛蓄電池等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

次に、実施例を示して本発明をさらに詳細に説明する。

25 図 1 のような回路構成を有する専用パルス発生器（12 V、120 mW）を鉛蓄電池に取り付け、パルス幅（図 2 の $T_{neg.}$ ）が 1 μ 秒以下のパルス電流を、1 秒間に 10000 回の周期で印加しつつ、鉛蓄電池の放電を行った。また、電流値は 10 mA に設定した。

そして、鉛蓄電池の出力電圧の時間変化を測定した。また、比較例と

して、パルス電流を印加しない場合について同様の測定を行った。その結果を、表 1 及び図 5 に示す。

- 表 1 及び図 5 から明らかなように、実施例に係る鉛蓄電池は、比較例に比べて、より長時間にわたり一定電圧を維持することができた。また、
- 5 表 2 に示すように、実施例の容量は比較例よりも大きくなった。これにより、本発明の方法が鉛蓄電池の長寿命化に寄与し得ることが示された。

また、放電後の電池内部を観察したところ、比較例では希硫酸中に硫酸鉛の粉末が浮遊し、電極にも皮膜が若干付着しているのが見られたが、実施例の場合は硫酸鉛皮膜の成長はほとんど見られなかった。

10

表 1

放電時間(分)	実施例	比較例
0	12.805	12.766
10	12.215	12.369
30	12.181	12.320
60	12.119	12.248
90	12.051	12.169
120	11.976	12.083
150	11.894	11.992
180	11.807	11.895
210	11.711	11.774
240	11.603	11.628
270	11.474	11.388
300	11.294	10.733
315	11.146	10.123
330	10.845	
345	10.075	
合計放電時間	5時間45分	5時間15分

単位;出力電圧(V)

表 2

	実施例	比較例
① 平均電圧(DCV)	11.737	11.842
② 放電時間(時間)	5.72	5.22
③ 負荷抵抗(Ω)	2.06	2.06
④ 平均放電電流(A) (①/③)	5.7	5.7
⑤ 容量(AH) (④×②)	32.60	29.75
⑥ 30℃換算容量(AH) (⑤/0.97)	33.61	30.36
⑦ 電池仕様容量比(%) (⑥/28×100)	120	108

産業上の利用可能性

5 以上、本発明に係る硫酸鉛皮膜の除去方法は、1 μ 秒以下という短いパルス幅のパルス電流を印加するため、表皮効果によって皮膜の表層部に電荷を集中させることができる。そのため、皮膜が電極から剥離・脱落することなく、希硫酸との境界近傍である表層部から微粒子状に再溶解させることができる。

10 したがって、皮膜が形成されて劣化してしまった鉛蓄電池の性能を回復させることができ、また、硫酸鉛の再結晶化を阻害するため、サルフェーションの進行を予防し、鉛蓄電池の長寿命化を図ることができる。

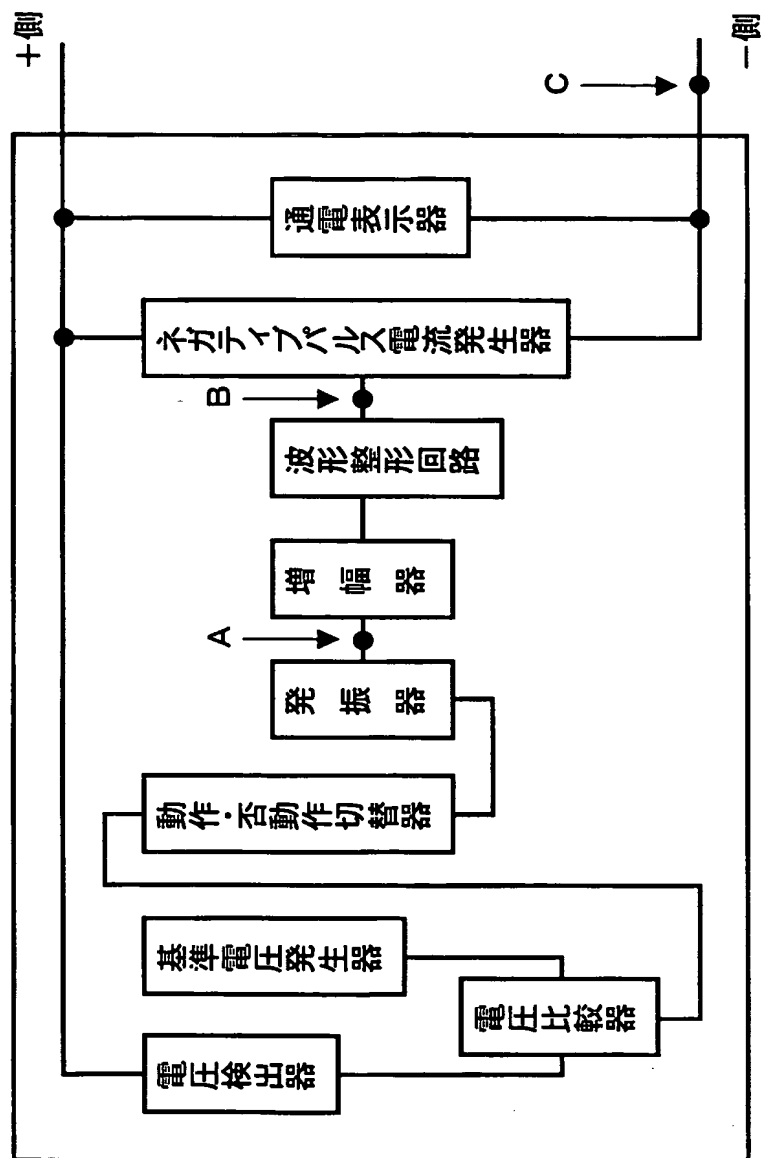
さらに、印加するパルス電流は、微小電流であるため、電極自体を傷めることがなく、外部にノイズを発生することがない。

請求の範囲

1. 鉛蓄電池の電極上にサルフェーション現象によって生ずる硫酸鉛皮膜の除去方法であって、表皮効果を伴う短いパルス幅のパルス電流を印加し、前記皮膜の表層部を集中的に分解することを特徴とする硫酸鉛皮膜の除去方法。
5
2. 請求の範囲 1 記載の硫酸鉛皮膜の除去方法において、パルス電流を印加するとともに、又はパルス電流を印加した後に、充電を行い、分解した皮膜成分を還元することを特徴とする硫酸鉛皮膜の除去方法。
- 10 3. 請求に範囲 1 又は 2 記載の硫酸鉛皮膜の除去方法において、パルス電流のパルス幅が、1 μ 秒以下であることを特徴とする硫酸鉛皮膜の除去方法。

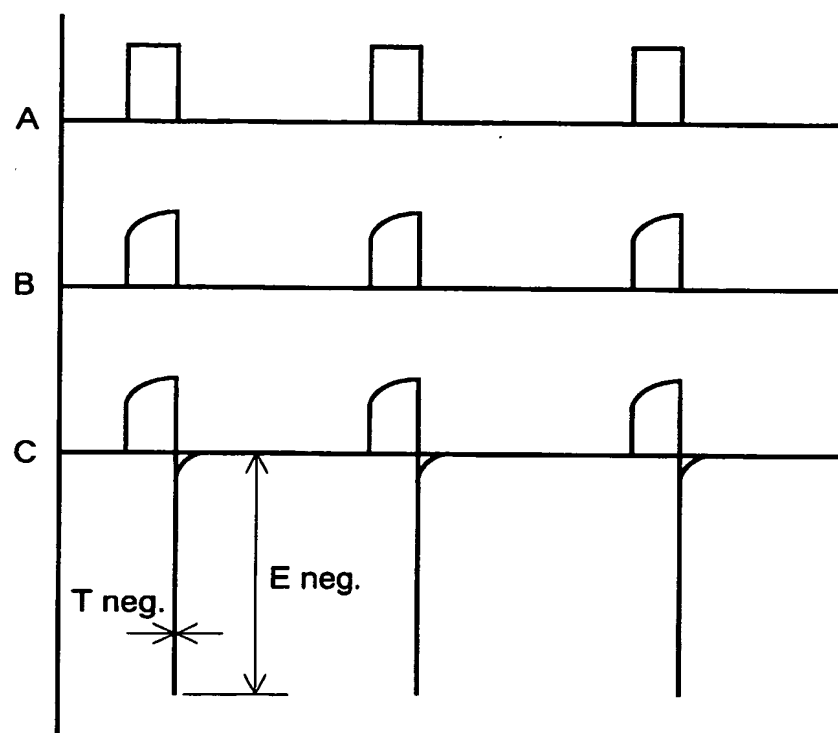
1 / 4

第1図



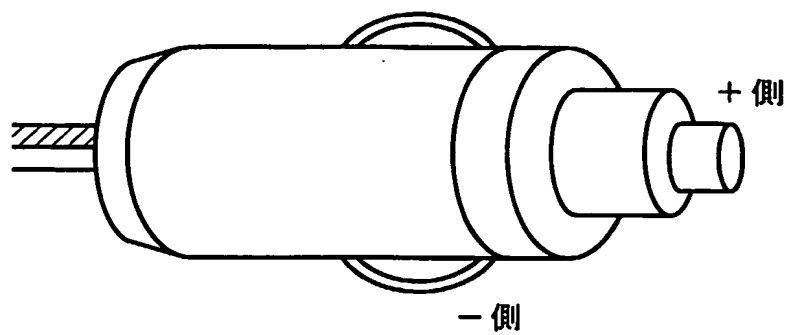
2/4

第2図

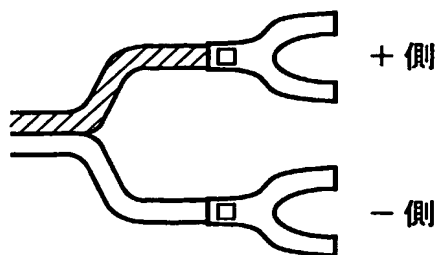


3/4

第3図

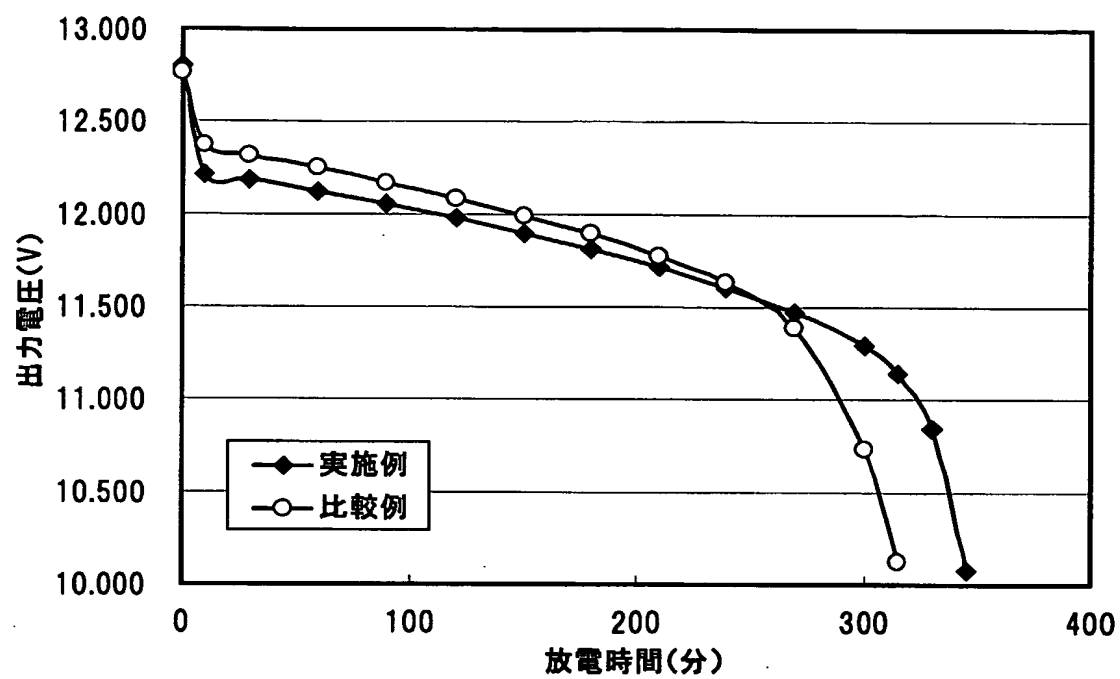


第4図



4 / 4

第5図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M10/42		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01M10/00-10/34, 10/42-10/54		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-100415 A (Norihiro OISHI), 05 April, 2002 (05.04.02), (Family: none)	1-3
A	JP 2001-118611 A (Limited Partnership New & S), 27 April, 2001 (27.04.01), (Family: none)	1-3
A	JP 2001-323188 A (JEC Service Yugen Kaisha), 24 November, 2000 (24.11.00), (Family: none)	1-3
A	EP 1184928 A1 (T&K Co., Ltd.), 06 March, 2000 (06.03.00), & JP 2000-40537 A	1-3
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 18 December, 2003 (18.12.03)		Date of mailing of the international search report 13 January, 2004 (13.01.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M10/42

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01M10/00-10/34, 10/42-10/54

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-100415 A(大石典弘), 2002. 04. 05 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2001-118611 A(合資会社ニュー・アンド・エス), 2001. 04. 27 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2000-323188 A(ジェーイーシーサービス有限会社), 2000. 11. 24 (ファミリーなし)	1-3
A	EP 1184928 A1(T&K Co., Ltd.), 2000. 03. 06 & JP 2000-40537 A	1-3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

18. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
高木 正博

4 X 9541

電話番号 03-3581-1101 内線 3477